

04 OCT 2004

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-033912

(43)Date of publication of application : 03.02.1995

(51)Int.Cl.

C08L 11/02

C08K 5/20

C09J111/02

C09J111/02

(21)Application number : 05-182902

(71)Applicant : DENKI KAGAKU KOGYO KK

(22)Date of filing : 23.07.1993

(72)Inventor : SATO MIKITOSHI

DENDA YASUAKI

KOGA MASAO

## (54) POLYCHLOROPRENE LATEX COMPOSITION

## (57)Abstract:

PURPOSE: To provide the title composition excellent in initial tack just after sticking and also excellent in stability during production and storage.

CONSTITUTION: The composition is prepared by mixing a polychloroprene latex obtained by emulsion-polymerizing 100 pts.wt. chloroprene or mixture thereof with other comonomers with 0.5-10 pts.wt. ethylenically unsaturated carboxylic acid in the presence of 1-10 pts.wt. water-soluble polymer functioning as a protective colloid with 0.1-2.0 pts.wt., per 100 pts.wt. solid matter of the latex, fatty acid alkanol amide.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

08.06.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

3294910

[Date of registration]

05.04.2002

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 ( J P )

(12) 公 開 特 許 公 報 ( A )

(11) 特許出願公開番号

特開平7-33912

(43) 公開日 平成7年(1995)2月3日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 11/02	L A Z			
C 0 8 K 5/20	K D H			
C 0 9 J 111/02	J D N			
	J D S			

審査請求 未請求 請求項の数2 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号	特願平5-182902	(71) 出願人	000003296 電気化学工業株式会社 東京都千代田区有楽町1丁目4番1号
(22) 出願日	平成5年(1993)7月23日	(72) 発明者	佐藤 幹敏 新潟県西頸城郡青海町大字青海2209番地 電気化学工業株式会社青海工場内
		(72) 発明者	伝田 泰明 新潟県西頸城郡青海町大字青海2209番地 電気化学工業株式会社青海工場内
		(72) 発明者	古賀 優夫 新潟県西頸城郡青海町大字青海2209番地 電気化学工業株式会社青海工場内

(54) 【発明の名称】 ポリクロロブレンラテックス組成物

(57) 【要約】

【目的】 貼合わせ直後の初期接着性に優れ、かつ、製造時および貯蔵時の安定性に優れたポリクロロブレンラテックス組成物を提供する。

【構成】 クロロブレンまたはクロロブレンとクロロブレンに共重合可能な他の単量体の混合物100重量部とエチレン系不飽和カルボン酸0.5～10重量部を、保護コロイド作用のある水溶性高分子1～10重量部の存在下で乳化重合して得られたポリクロロブレンラテックスに対して、該ラテックス中の固形分100重量部あたり0.1～2.0重量部の脂肪酸アルカノールアミドを含有させることを特徴とするポリクロロブレンラテックス組成物。

1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 クロロブレンまたはクロロブレンとクロロブレンに共重合可能な他の単量体の混合物100重量部とエチレン系不飽和カルボン酸0.5～10重量部を、保護コロイド作用のある水溶性高分子1～10重量部の存在下で乳化重合して得られたポリクロロブレンラテックスに対して、該ラテックス中の固形分100重量部あたり0.1～2.0重量部の脂肪酸アルカノールアミドを含有させることを特徴とするポリクロロブレンラテックス組成物。

【請求項2】 上記の脂肪酸アルカノールアミドが1:2モル型脂肪酸アルカノールアミドである請求項1記載のポリクロロブレンラテックス組成物。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は水系コンタクト接着剤として好適なポリクロロブレンラテックス接着剤に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 従来、ポリクロロブレンをベースとした接着剤は溶剤型が主流であったが、近年溶剤型接着剤は製造ならびに使用の際の毒性、火気安全性、環境問題等から敬遠される傾向にあり、非溶剤化への要求が高まっている。

【0003】 ポリクロロブレンのラテックス型接着剤は高い接着特性を有すると同時に接着剤の製造に際して有機溶剤を必要としないため従来の溶剤型接着剤の代替品としての期待が高い。

【0004】 また、ポリクロロブレンラテックス型接着剤は接合する双方の被着面に接着剤を塗布し、接着剤層をほとんど乾燥させた後、貼合わせることにより貼合わせ直後に高い初期接着力(以下、コンタクト性と記す)を発現する。

【0005】 このような特徴から、ポリクロロブレンラテックス型接着剤はコンタクト型接着剤として実用化が図られているがコンタクト性については必ずしも十分ではなく、より一層の改良が望まれていた。

【0006】 特開昭50-22047号公報にはクロロブレンと不飽和カルボン酸を高分子保護コロイドの存在下で重合したラテックスが開示されている。

【0007】 また、EP 0 451 998 A2号公報にはクロロブレンと不飽和カルボン酸を高分子保護コロイドの存在下で重合する際に脂肪酸アルカノールアミドを共存せしめることが開示されているが本実施例に従ってラテックスを作製した場合には、ラテックスに上下濃淡層が発生して不均質となる。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の目的はコンタクト性に優れ、かつ、製造時および貯蔵時の安定性に優れたポリクロロブレンラテックス組成物を提供すること

2

である。

【0009】

【課題を解決するための手段】 本発明者らはポリクロロブレンラテックスに種々の2次乳化剤の適応を検討する過程で脂肪酸アルカノールアミドの添加がコンタクト性を飛躍的に向上させることを確認するに至った。

【0010】 すなわち、本発明はクロロブレンまたはクロロブレンとクロロブレンに共重合可能な他の単量体の混合物100重量部とエチレン系不飽和カルボン酸0.5～10重量部を、保護コロイド作用のある水溶性高分子1～10重量部の存在下で乳化重合して得られたポリクロロブレンラテックスに対して、該ラテックス中の固形分100重量部あたり0.1～2.0重量部の脂肪酸アルカノールアミドを含有させることを特徴とするポリクロロブレンラテックス組成物である。

【0011】 本発明におけるクロロブレンに共重合可能な他の単量体としては、1,3-ブタジエン、イソブレン、2,3-ジクロロブタジエン、スチレン等を挙げることができる。また、これら複数の単量体を併用して使用することもできる。

【0012】 本発明におけるエチレン系不飽和カルボン酸としては、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、フマル酸、マレイン酸、シトラコン酸、グルタコン酸などを挙げることができる。また、これらの2種類以上併用して使用することもできる。

【0013】 エチレン系不飽和カルボン酸の添加量はクロロブレン100重量部に対して0.5～10重量部が好ましく、1～5重量部が更に好ましい。添加量が0.5重量部未満では十分な接着強度及び耐熱強度が得られにくく、10重量部を越える場合にはラテックスの貯蔵時及び配合時の安定性が悪くなる。

【0014】 本発明における保護コロイド作用のある水溶性高分子としては保護コロイド作用、すなわち水中の疎水性微粒子を安定化する作用を有する各種の水溶性ポリマーがあるが、代表例としてポリビニルアルコールおよびその共重合体(例えばアクリルアミドとの共重合体)、ポリビニルエーテルおよびその共重合体(例えばマレイン酸との共重合体)、ポリビニルピロリドンおよびその共重合体(例えば酢酸ビニルとの共重合体)、セルロース系誘導体(ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース)等、あるいはこれら重合体を化学修飾したものを挙げることができる。

【0015】 保護コロイド作用のある水溶性高分子の添加量はクロロブレン100重量部に対して1～10重量部が好適である。添加量が1重量部未満では重合反応中に凝集物の発生が頻発し、また10重量部を越える場合には重合時の粘度が高くなって安定性が低下する。

【0016】 本発明における脂肪酸アルカノールアミドは、下記の一般式(1)で示される"1:1モル型"及び一般式(2)で示される"1:2モル型"のような脂

10

20

30

40

50

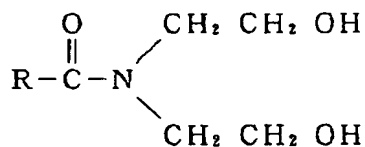
3

脂肪酸とジエタノールアミンの脱水縮合物である。なお、1:2モル型では水溶性になり、1:1モル型では水不溶性になることが知られている。[藤本 武彦、新・界面活性剤入門、p.123、三洋化成工業(株)(1981)]

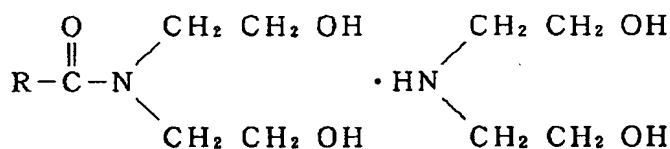
【0017】一般式(1)

[化1]

一般式(1)



一般式(2)



(式中のRは炭素数が20以下の飽和または不飽和炭化水素基を示す。)

【0019】上記の脂肪酸の具体例としては、カプロン酸、カプリル酸、ステアリン酸、イソステアリン酸、ベヘニン酸、エルカ酸、リノール酸、リノレイン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、カプリン酸、オレイン酸等が挙げられが通常はこれらの成分の組み合わせからなる天然脂肪酸が用いられる。

【0020】これらの脂肪酸アルカノールアミドの添加時期は重合終了後が望ましく、重合前または重合中に添加した場合には得られるラテックスの均質性や安定性を損なう。

【0021】脂肪酸アルカノールアミドの添加量はポリクロロブレンラテックス100重量部に対して0.1~2.0重量部が好ましく、特に0.5重量部前後が好ましい。添加量が0.1重量部未満では効果の発現が見られず、2.0重量部を越える場合には逆にコンタクト性が著しく低下する。

【0022】本発明においては、その重合時にクロロブレンの重合反応に対して連鎖移動作用を有する各種の連鎖移動剤を共存させることができる。

【0023】本発明のポリクロロブレンラテックス組成物には通常使用されるラテックス配合剤、例えば、老化防止剤、造膜剤、金属酸化物、加硫剤、増粘剤などを任意に添加することができる。

【0024】本発明の組成物は通常ラテックス配合に用いられる各種混合機器のいずれかをを用いて配合することができる。

【0025】本発明のポリクロロブレンラテックス組成物を用いて作製した接着剤は紙、木材、布、皮革、レザー、ゴム、プラスチック、プラスチックフォーム、陶器、ガラス、セラミック、金属などの同種の被着体ある

4

(式中のRは炭素数が20以下の飽和または不飽和炭化水素基を示す。)

【0018】一般式(2)

[化2]

いは異種同士の被着体の接着に使用することができる。

20 【0026】

【発明の効果作用】本発明のポリクロロブレンラテックス組成物は均質で安定性が高く、且つ、コンタクト性の高い水系接着剤として有用である。

【0027】

【実施例】次に実施例によって本発明をさらに詳細に説明する。

【0028】参考試験例1

純水100重量部に対して、1:2型脂肪酸アルカノールアミド[モディコールN(Diamond Shamrock Chemical社製)]を0.1, 1, 5, 25の各重量部添加し、室温で攪拌混合して濃度4種類の水溶液を得た。水溶液は何れも透明の状態であった。

【0029】参考試験例2

純水100重量部に対して1:1型脂肪酸アルカノールアミド[Alkamide D0-280/S(Rhone-Poulanc社製)]を0.1, 1, 5, 25の各重量部添加し、室温で攪拌混合して濃度4種類の水溶液を得た。水溶液は何れも白濁の状態であった。

【0030】実施例1

30 3リットルの四ッロフラスコに40重量部のポリビニルアルコール(デンカボパールB-05:平均重合度550、鹸化度88%)、および1050重量部の純水を入れ、加温(60℃)し溶解した。この水溶液を室温近くまで冷却したところにクロロブレン1000重量部、アクリル酸30重量部、およびオクチルメルカプタン3.0重量部を添加した。

【0031】これを40℃に保温しながら攪拌(200rpm)し、窒素気流下で開始剤(過硫酸カリウム/アンズラキノン-β-スルホン酸ナトリウム)を添加し重合を進め、ポリクロロブレンラテックスを得た。これに参

5

考試験例1で調製した1:2モル型脂肪酸アルカノールアミド〔モディコールN(Diamond Shamrock Chemical社製)の20%水溶液を25重量部添加し、次いで20%ジエタノールアミン水溶液を適量添加しpH=7に調整してポリクロロブレンラテックス組成物とした。

【0032】このラテックス組成物の機械的安定性をマロン式安定度試験機を用いて測定の結果0.006%であった。また、このラテックス組成物の1週間静置後の上下層の濃度差は0.3%であった。このラテックス組成物の固形分100重量部に対してロジン酸エステル樹脂エマルジョン(固形分50wt%)を固形分換算で40重量部、カゼインのアンモニア水溶液中に固形分50wt%になるように微分散させた酸化亜鉛および老化防止剤(2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール)をそれぞれ2重量部づつ添加し、さらに増粘剤(ポリアクリル酸ナトリウム)を粘度が5,000cps(ブルックフィールド型粘度計, No.3ローター, 6rpm)程度になるまで添加しポリクロロブレンラテックス接着剤とした。

【0033】この接着剤をキャンバス及びベニア板に塗布し、塗布面が乾燥した後、キャンバス同士及びベニア板同士を貼合わせ、貼合わせ直後の接着状態を感覚評価してコンタクト性とし、貼合わせ後7日間乾燥(室温下、湿度50%)させた後の試料の接着力を測定して接着強度とした。なお、被着体への接着剤の塗布量はキャンバスに対しては350g/m<sup>2</sup>、ベニア板に対しては150g/m<sup>2</sup>とした。

#### 【0034】実施例2

クロロブレン1000重量部に対し200重量部の2,3-ジクロロブタジエンを添加した他は実施例1と同一条件でポリクロロブレンラテックス組成物を作製した(機械的安定性0.003%, 上下層の濃度差0.4%)。この組成物を使用して実施例1と同様に接着剤を作製して接着特性を評価した。

#### 【0035】実施例3

実施例1のポリクロロブレンラテックス1000重量部に対し20%に希釈した1:2モル型脂肪酸アルカノールアミド水溶液(実施例1と同一)を50重量部添加し

6

た以外は実施例1と同様に接着剤を作製し、接着特性を評価した。

#### 【0036】実施例4

実施例1のポリクロロブレンラテックス1000重量部に対し20%に水中分散希釈した1:1モル型脂肪酸アルカノールアミド水溶液(Alkamide D0-280/S(Rhone-Poulanc社製))を25重量部添加した以外は実施例1と同様に接着剤を作製し、接着特性を評価した。

#### 【0037】比較例1

実施例1で作成したポリクロロブレンラテックスに脂肪酸アルカノールアミドを添加しなかった他は実施例1と同様に接着剤を作製し、接着特性を評価した。

#### 【0038】比較例2

重合時にクロロブレン1000重量部に対して、1:2モル型脂肪酸アルカノールアミド(実施例1と同一物の95%品)を5重量部添加し、実施例1の重合条件に準拠して重合反応を進めた。得られた乳化重合物は1昼夜放置後、上下層の濃度に若干の差が確認され、また、1週後の濃度差は4.9%であった。

#### 【0039】比較例3

重合時にクロロブレン1000重量部に対して、1:1モル型脂肪酸アルカノールアミド〔Alkamide D0-280/S(Rhone-Poulanc社製)〕を5重量部添加し、実施例1の重合条件に準拠して重合反応を進めた。得られた乳化重合物の1昼夜放置後のものは上下層の濃度差が大きく、下層にヨーグルト状のドロドロした沈殿物が発生した為、接着特性の評価は行わなかった。

#### 【0040】比較例4

実施例1のポリクロロブレンラテックス1000重量部に対し20%に希釈した1:2モル型脂肪酸アルカノールアミド水溶液(実施例1と同一)を150重量部添加した以外は実施例1に準拠して接着剤を作製し、接着特性を評価した。

【0041】以上の結果を表1~2に示す。

【0042】

【表1】

10

20

30

7

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4
(重合処方) クロロブレン 2,3-ジクロロプロタジェン メタクリル酸 オクチルメルカプタン 1:2 モル型脂防酸アルカノールアミド <sup>1)</sup> 1:1 モル型脂防酸アルカノールアミド <sup>2)</sup> ポリビニルアルコール 純水	1000 30 3 40 1050	← 200 ← ← ← ← ←	← ← ← ← ← ← ←	← ← ← ← ← ← ←	← ← ← ← ← ← ←	← ← ← ← ← ← ←	← ← ← 5 ← ← ←	← ← ← 5 ← ← ←
50% 1:2 モル型脂防酸アルカノールアミド <sup>1)</sup> 20% 1:1 モル型脂防酸アルカノールアミド <sup>2)</sup>	25	25	50	25				150
(ラテックス物理特性) 機械的安定性(%) <sup>3)</sup> 貯蔵後の上下層の濃度差(%) <sup>4)</sup>	0.0064 0.3	0.0038 0.4	0.0052 0.2	0.0068 0.2	0.0072 0.1	0.0178 4.9	1.5875 沈殿発生	0.0005 0.2

1) 1:2 モル型脂防酸アルカノールアミド (Moficol N(Diamond Shamrock Chemical 社製) )

2) 1:1 モル型脂防酸アルカノールアミド (Alkamide DO-280/S(Rhone-Poulanc 社製) )

3) マロン試験機による試験

4) 一週間放置後のラテックスの上層と下層の濃度を蒸発法で測定

8

【0043】

【表2】

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4
〔配合処方：固形分換算〕								
CRラテックス	100	←	←	←	←	←	←	←
樹脂エマルジョン <sup>1)</sup>	40	←	←	←	←	←	←	←
ZnO分散体 <sup>2)</sup>	1	←	←	←	←	←	←	←
老化防止剤 <sup>3)</sup>	1	←	←	←	←	←	←	←
増粘剤 <sup>4)</sup>	1.2	1.2	1.8	1.4	1.6	1.6		2.5
〔接着特性〕								
コンタクト性 <sup>5)</sup>	5	5	4~5	4~5	3	1~2		1~2
剝離強度 (剝離：キャンバス) <sup>6)</sup>	5.3	6.0	4.8	5.1	4.9	1.5	評価せず	2.3
接着後 7日 (kg/cm)								
剪断強度 (剪断：ペニア材) <sup>6)</sup>	22.5	23.9	20.8	21.2	21.5	9.9		18.6
接着後 7日 (kg/cm <sup>2</sup> )								

- 1) ロジン酸エステル樹脂乳化エマルジョン  
2) ZnO:10%アンモニア-カゼイン水溶液:10%β-ナフタレンスルホン縮合物のNa塩水溶液:純水=100:30:30:40 をボールミルで一昼夜分散  
3) 2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール (ノクラック NS-6(大内新興))  
4) ポリアクリル酸ナトリウム (プライマルGS (Rhom & Haas))  
5) 接着状態及び破壊モードによる5段階評価  
5: 初期接着強度が高い (接着界面破壊および一部材料破壊)  
4: 初期接着強度が中程度 (接着界面破壊)  
3: 初期接着強度が低い (凝集破壊および一部接着界面破壊)  
2: 初期接着強度がほとんど得られない (部分接着・凝集破壊)  
1: 粘着性がなく貼合わせ不可  
6) 引張り速度=100mm/min (オートグラフAG-5000S (島津製作所))

【手続補正書】

【提出日】平成5年8月2日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0042

【補正方法】変更

【補正内容】

【0042】

【表1】

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4
(重合処方) クロロプレン 2,3-ジクロロブタジエン メタクリル酸 オクチルメルカプトタン 1:2 モル型脂肪酸アルカノールアミド <sup>1)</sup> 1:1 モル型脂肪酸アルカノールアミド <sup>2)</sup> ポリビニルアルコール 純水	1000 30 3 40 1050	← 200 ← ← ← ← ←	← ← ← ← ← ← ←	← ← ← ← ← ← ←	← ← ← ← ← ← ←	← ← ← ← ← ← ←	← ← ← 5 ← ← ←	← ← ← 5 ← ← ←
20% 1:2 モル型脂肪酸アルカノールアミド <sup>1)</sup> 20% 1:1 モル型脂肪酸アルカノールアミド <sup>2)</sup>	25	25	50	25				150
(ラテックス物性特性) 機械的安定性(%) <sup>3)</sup> 貯蔵後の上下層の濃度差(%) <sup>4)</sup>	0.0064 0.3	0.0038 0.4	0.0052 0.2	0.0068 0.2	0.0072 0.1	0.0178 4.9	1.5875 沈殿発生	0.0005 0.2

1) 1:2 モル型脂肪酸アルカノールアミド (Modicol N(Diamond Shamrock Chemical 社製) )

2) 1:1 モル型脂肪酸アルカノールアミド (Alkamide D0-280/S(Rhone-Poulanc 社製) )

3) マロン試験機による試験

4) 一週間放置後のラテックスの上層と下層の濃度を蒸発法で測定



## 【手続補正書】

【提出日】平成5年10月28日

## 【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0029

【補正方法】変更

【補正内容】

## 【0029】参考試験例2

純水100重量部に対して1:1モル型脂肪酸アルカノールアミド [AlkamideD0-280/S (Rhone-Poulenc社製)] を0.1, 1, 5, 25の各重量部添加し、室温で攪拌混合して濃度4種類の水溶液を得た。水溶液は何れも白濁の状態であった。

## 【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0031

【補正方法】変更

【補正内容】

【0031】これを40℃に保温しながら攪拌(200 rpm)し、窒素気流下で開始剤(過硫酸カリウム/アンスラキノン-β-スルホン酸ナトリウム)を添加し重合を進め、ポリクロprenラテックスを得た。これに20%ジエタノールアミン水溶液を適量添加しpH=7に調整し、次いで参考試験例1で調製した1:2モル型脂肪酸アルカノールアミド [モディコールN (Diamond Shamrock Chemical社製) の20%水溶液を25重量部添加しポリクロprenラテックス組成物とした。..